

液液界面における相互飽和速度について

森 田 春 樹

The Mutual Saturation Velocity in Liquid-Liquid Interfaces —Correlation of Individual Mass Transfer Coefficients—

by Haruki MORITA

The mass transfer coefficients were determined by the Coluburn-Welsh technique with the apparatus shown in Fig. 1. for methyl ethyl ketone-water and normal butanol-water.

Since the transfer coefficients are dependent on the Reynolds numbers and physical properties of the two phases, the effect of the Schmidt numbers were checked by the Gordon-Sherwood method.

As a result, it was found that the mass transfer took place approximately according to the following equation.

$$\frac{k_1}{\nu_1} = 5.78 \times 10^{-7} \left(Re_1 + Re_2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2$$

where k_1 : individual mass transfer coefficient, ν_1 : kinematic viscosity of 1 phase, Re_1 , Re_2 , μ_1 , μ_2 : Reynolds numbers and viscosity of both phases.

1. 緒 言

液液連続界面には流通式の場合と攪拌槽の場合があるが、前者においては、濡壁塔¹⁾、あるいは水平管²⁾を用いた実験があり、夫々、界面における物質移動係数はシュミット数を含む相関式で表わされている。しかし、攪拌槽連続界面による Lewis の式³⁾は拡散係数を含むシュミット数がなく界面の物質移動は乱流拡散によっておこることを示している。これは、乱流においても層流境膜があるとする従来の二重境膜説を否定するものとして注目すべきである。よって筆者は Lewis の用いない系について Coluburn-Welsh の方法⁴⁾により攪拌槽連続界面における各個物質移動係数を測定し、相関式をえたので報告する。

2. 実験装置と方法

Fig. 1 に使用した回分攪拌槽を示す。①の硬質硝子円筒は内径 14 cm, 高さ 14 cm である。二相の攪拌翼は同じ大きさで、その回転数および回転方向は任意に変えられるようになっている。試料はメチルエチルケトン-水, n-ブタノール-水系で、あらかじめ 25 °C にしてある等量の試料を恒温槽中 (25 °C に保持) の攪拌槽に充填して、攪拌を開始すると同時に時間を読み、各時間毎に附属の試験管に試料を採る。その際に最初の槽中の硝子管内の試料は捨てた。実測した試料の屈折率と濃度のグラフを Fig. 2 に示す。密度はピクノメーター、粘度はオストワルド粘度計、界面張力は直径 5 cm の白金線環を製作し、Du Nouy の張力計にて求めた。界面の汚染については連続界面では液滴の場合のような著しい汚染がないことが知られているが⁵⁾、グリース類は一切使用せず装置の洗滌には特に注意した。

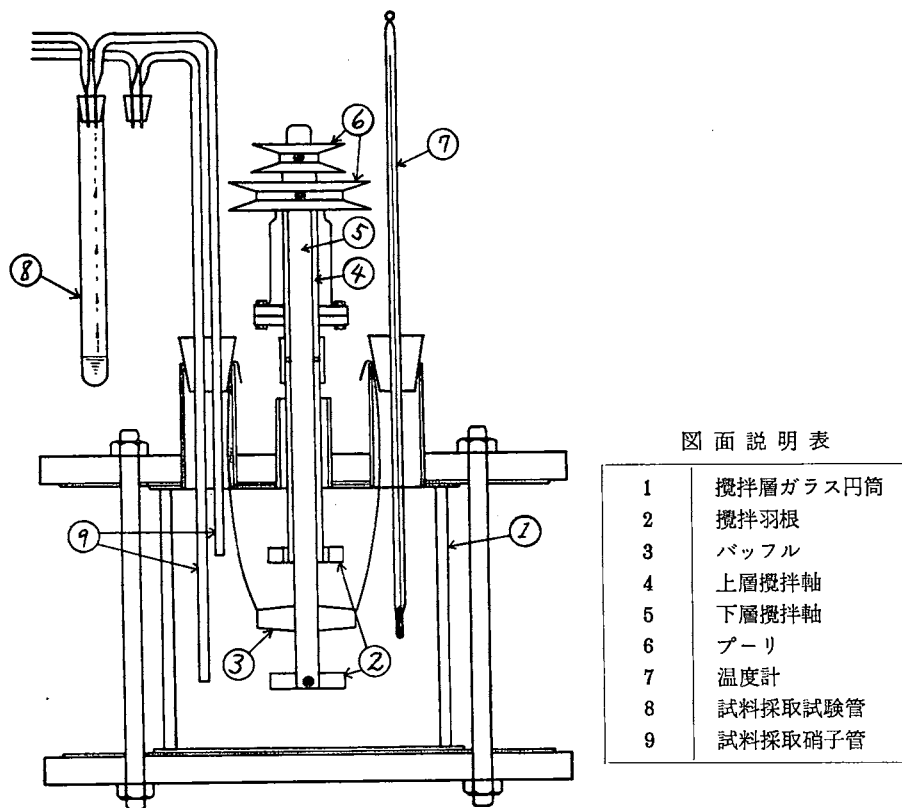
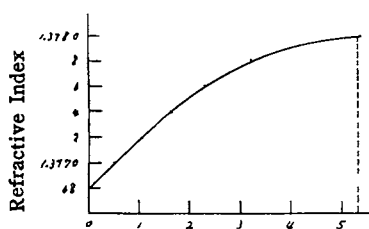
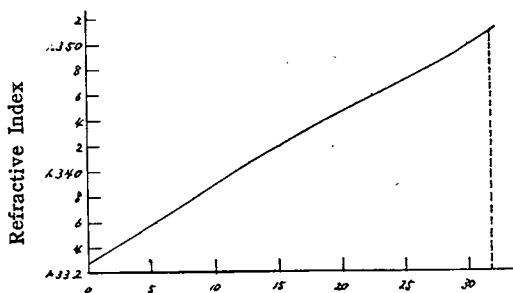
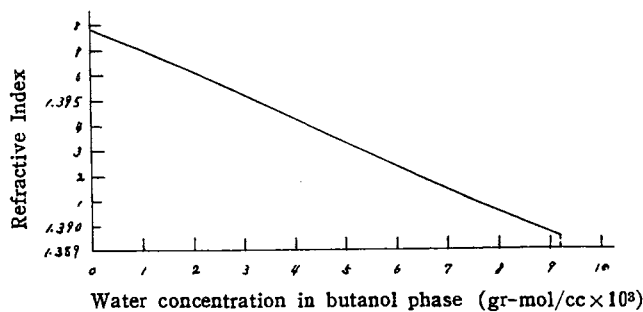


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus


Water concentration in M. E. K. phase (gr-mol/cc $\times 10^4$)

M. E. K. concentration in water phase (gr-mol/cc $\times 10^4$)


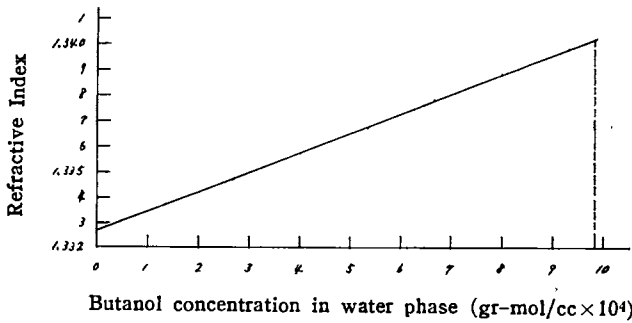


Fig. 2. Graphs of Refractive Index/Concentration

3. 各個物質移動係数

溶質 S が A, B 2 液相の界面 a を B から A に移動する速度 N_S は,

$$N_S = \frac{dC_{SA}}{dt} \frac{V}{a} \quad (1)$$

また濃度推進力の項では,

$$N_S = K_{SA} (C_{SA}^* - C_{SA}) = K_{SB} (C_{SB} - C_{SB}^*) \quad (2)$$

(1) (2) 式より A 相に基づく総括物質移動係数は,

$$K_{SA} = \frac{1}{t} \frac{V}{a} \int \frac{dC_{SA}}{C_{SA}^* - C_{SA}} \quad (3)$$

これは図積分により求めなければならないが、二相の容積が等しい場合は,

$$C_0 = C_{SA} + C_{SB} \quad (4)$$

であり, また濃度が稀薄ならば,

$$C_{SA}^* = \frac{C_{SB}}{m} \quad (5)$$

が成立つから, (4) (5) 式より,

$$C_{SA}^* = \frac{C_0 - C_{SA}}{m} \quad (6)$$

(3) (6) 式より,

$$K_{SA} = - \frac{V}{a} \frac{m}{m+1} \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{C_0}{m+1} - C_{SA} \right) \quad (7)$$

したがって, $\ln(C_0/m+1 - C_{SA})$ の勾配から総括物質移動係数 K_{SA} を求めることができる。

以上は 3 成分系であるが, 溶質を含まない純粋二成分 A, B が溶解する場合には, B 相中への A の移動速度 N_A は,

$$N_A = K_{AB} (C_{AB}^* - C_{AB}) = k_{AB} (C_{iB} - C_{AB}) \quad (8)$$

しかるに B 相中の界面濃度 C_{iB} が一定でまた A 相と平衡にあるから, $C_{iB} = C_{AB}^*$ より $K_{AB} = k_{AB}$ となり, (8) 式における各個移動係数 k_{AB} は総括移動係数 K_{AB} を求めればよい。

したがって,

$$N_A = \frac{dC_{AB}}{dt} \frac{V}{a} = k_{AB} (C_{AB}^* - C_{AB}) \quad (9)$$

二成分であるから, A の平衡濃度 C_{AB}^* は相互溶解度 C_∞ である。(9) 式を積分して,

$$t = - \frac{V}{a} \frac{1}{k_{AB}} \ln \frac{C_\infty - C_{AB}}{C_\infty} \quad (10)$$

すなわち, t vs. $\ln(C_\infty - C_{AB}/C_\infty)$ より k_{AB} が求められる。なお Fig. 2 において濃度 C_{AB} が屈折率 λ と直線的関係にあるときは次の関係がえられる。

$$\ln \frac{C_\infty - C_{AB}}{C_\infty} = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (11)$$

つぎに液液界面における物質移動が分子拡散によるならば一般に,

$$k = D^n (1 > n > 0) \quad (12)$$

であり, いまかりに $n = 0.5$ とすれば,

$$k_{SA} = k_{BA} \left(\frac{D_{SA}}{D_{BA}} \right)^{0.5} \quad k_{SB} = k_{AB} \left(\frac{D_{SB}}{D_{AB}} \right)^{0.5} \quad (13)$$

(5) 式の条件で,

$$\frac{1}{K_{SA}} = \frac{1}{k_{SA}} + \frac{1}{mk_{SB}} \quad (14)$$

が成立つから (13) を (14) 式に代入して,

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{SA}} &= \frac{1}{k_{BA}} \left(\frac{D_{BA}}{D_{SA}} \right)^{0.5} + \frac{1}{mk_{AB}} \left(\frac{D_{AB}}{D_{SB}} \right)^{0.5} \\ \frac{1}{K_{SA}} \left(\frac{D_{SA}}{D_{BA}} \right)^{0.5} &= \frac{1}{k_{BA}} + \frac{1}{mk_{AB}} \left(\frac{D_{AB}}{D_{SB}} \cdot \frac{D_{SA}}{D_{BA}} \right)^{0.5} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで, 右辺の括弧内の項に Wilke の式⁹⁾, $D = T/F\mu$ を代入すれば,

$$\frac{D_{AB}}{D_{SB}} \cdot \frac{D_{SA}}{D_{BA}} = \frac{D_{AB}}{D_{BA}} \cdot \frac{D_{SA}}{D_{SB}} = \frac{D_{AB}}{D_{BA}} \cdot \frac{F_{SA}}{F_{SB}} \cdot \frac{\mu_A}{\mu_B} \quad (16)$$

Diffusion factor F の比, F_{SA}/F_{SB} は溶質 S が変化してもある範囲内で一定とみなすことができる⁹⁾。ゆえに (16) は両相の拡散係数と粘度の比を知れば既知数 C となる。また攪拌速度, 粘度などの実験条件が一定ならば, k_{BA} , k_{AB} も一定になるから,

$$\frac{1}{K_{SA}} \left(\frac{D_{SA}}{D_{BA}} \right)^{0.5} = \frac{1}{k_{BA}} + \frac{C}{mk_{AB}} \quad (17)$$

(17) 式で溶質 S を変えたときの K_{SA} を (7) 式より求め左辺対 $1/m$ をプロットして切辺と傾斜から $n = 0.5$ とした場合の k_{BA} , k_{AB} が知られる。

4. 実験結果の整理および考察

二相の回転数を変えてその濃度変化を求め (10) 式より各個物質移動係数 k を計算した。 k は流動の状態およびその系の物理的性質によって影響されるものであるが, 現象が複雑で理論的解析は困難であるから, 次元解析により相関関係を求めた。一相に対する物質移動係数が次の変数で表わされると考える。

$$k_1 = f(N_1, N_2, \rho_1, \rho_2, \mu_1, \mu_2, \sigma, D_{11}, g, L) \quad (18)$$

ただし両相の攪拌羽根の長さは等しいから L で表わす。 π 定理によりえられる無次元項は種々考えられるが, 物理的意味を考えると次式が妥当である。

$$\frac{k_1 \rho_1}{\mu_1} = f_1 \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}, \frac{\mu_2}{\mu_1}, \frac{L^2 N_1 \rho_1}{\mu_1}, \frac{L^2 N_2 \rho_2}{\mu_2}, \frac{\mu_1}{\rho_1 D_{11}}, \frac{L N_1^2}{g}, \frac{L^3 N_1^2 \rho_1}{\sigma} \right) \quad (19)$$

(19) 式で左辺の変化に対して, ρ_2/ρ_1 , $L N_1^2/g$, の変化は小さくまた界面張力 σ も影響が小さいのでこれらの項を無視すれば,

$$\frac{k_1}{\nu_1} = f_2 \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}, Re_1, Re_2, Sc \right) \quad (20)$$

つぎに Sc の 100 ~ 4000 の変化に対応する k_1 に著しい差がないことは, この場合には Sc の関係を

無視してもよいことを示している。したがってまず Re_2 を変数として Re_1 vs. k_1 をプロットしたのが Fig. 3 である。図から Re_1 と同様に Re_2 も k_1 も影響していることがみられる。またその勾配が異なるので両相の Re の和の形で表わされることがわかる。ここで Re の種々の組合せて相関を試みたが、結果として k_1 vs. $Re_1 + Re_2 \mu_2/\mu_1$ が比較的まとまりがよく Fig. 4 に示す。図より次の実験式をえた。

$$\frac{k_1}{\nu_1} = 5.78 \times 10^{-7} \left(Re_1 + Re_2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2 \quad (21)$$

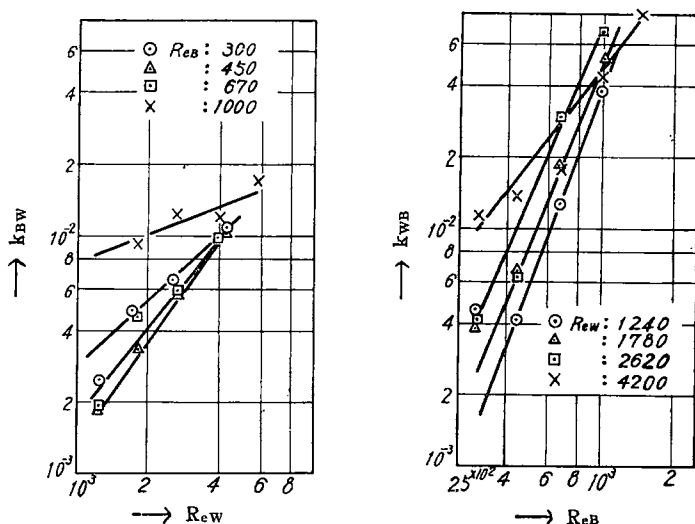


Fig. 3. Plots of individual transfer coefficients vs. Reynolds number

つぎに流動条件を一定 ($N_1 = 99$, $N_2 = 66$ r. p. m.) にして、溶質として 0.1 規定の Acetic acid, Propionic acid, Succinic acid, Benzoic acid, Butyric acid などを用い、ブタノール相 (水で飽和) から水相 (ブタノールで飽和) への総括移動係数を (7) 式により求めた。溶質濃度は稀薄であるから物性値変化は無視した。実測した分配率を Fig. 5 に示す。(17) 式における C および左辺の D_{SW}/D_{BW} を推算し⁹⁾ n の試算による $1/m$ vs. $1/K_{SW} (D_{SW}/D_{BW})$ の点綴は、溶質の数が少ないことおよび適確な拡散係数の値がえられないことなどで (12) 式の関係は明らかでない。 k の計算については、移動過程がすすむにしたがって容積変化があるが始めと終りの平均値を用いた。また二相の回転比が大なるときは wave motion を生じ、界面積が計算に用いた値より大きく k が大きくなることが考えられる。このような実験的誤差とは別に k が真の各個移動係数であるか否かについても再考の余地がある。Coluburn-Welsh の方法はイソブタノール-水系を用いているが、夫々、8.25%, 16.57% の相互溶解度でありやや大きい。相互溶解度は小さい程よいわけであるが、余り小さいのは濃度変化の測定が実験的に困難で分析精度の問題になる。実験に用いた系は屈折率変化が大きく文献値¹¹⁾ との一致が良好なものをえらんだのであるが、厳密に考えると移動する物質の側にも濃度勾配があり、また反対方向の拡散の影響もある。Treybal¹²⁾ はブタノール-水系で同様な方法で抽出塔の各個移動単位高さ H_{ic} , H_{id} を求められるとしているが、あいまいさを免かれない。上述のように D との関係についてはなお慎重な検討を要するが、Marangoni effect など液液界面現象の複雑さを考えると、特にシュリーレン写真* による界面の挙動を観察すれば、従来考えられていたように、液液の場合の移動機構が単純な

* 化学工学協会 25 周年記念シンポジウム 1961 年 11 月

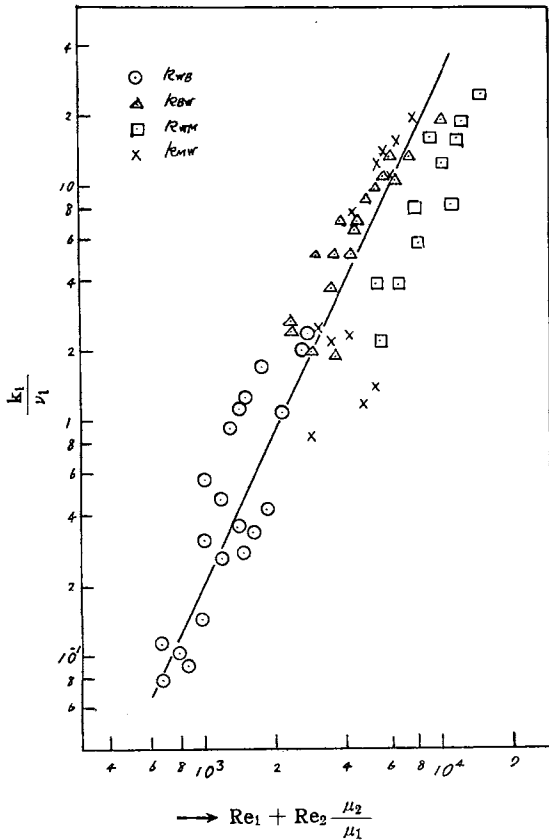


Fig. 4. Correlation of individual coefficients.

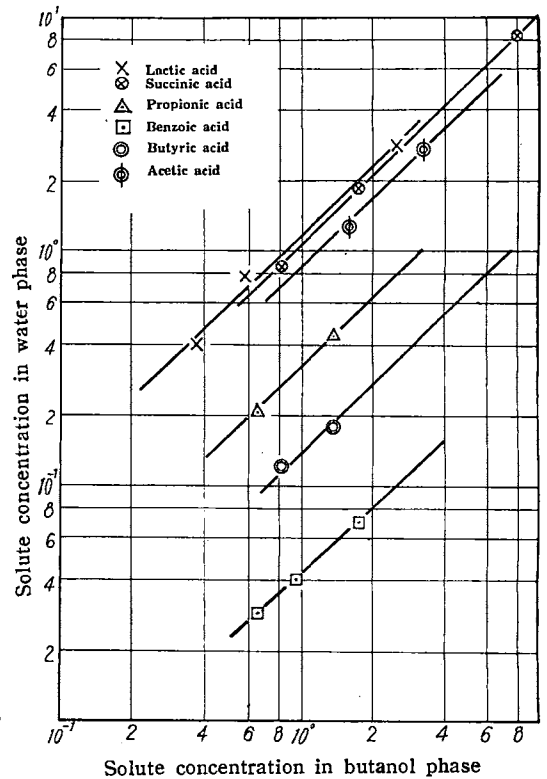


Fig. 5. Distribution of Solutes

ものでないことは明らかである。二相の逆方向回転による物質移動係数の変化 についてははっきりした傾向は認められない。(21) 式によれば連続界面の相互飽和における k は流動条件の影響が大きいことを示している。

結 言

工業的抽出操作で相互不溶解なら問題はないが、そうでない 場合にも溶剤、稀釈剤の相互飽和を行なわないのが普通である。しかし、操作中に当然、相互飽和は行なわれておりこの 影響が無視できないという結果¹³⁾もでている。従来の抽出理論が実装置設計には信頼度が低いといわれる原因の一つは、溶質の移動のみを考えていることにもあると思われる。したがって、従来、無視されている溶剤、稀釈剤の移動を含めた液液間の取扱いを 確立する必要がある。最後に実験に協力していただいた赤地、前多両君に謝意を表する。

使 用 記 号

a	界面の面積	[cm^2]	F	拡散因子	[$^\circ\text{K} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{P}$]
C	濃度,	[$\text{gr-mol}/\text{cm}^3$]	g	重力加速度	[cm/sec^2]
	定数	[—]	K	総括物質移動係数	[cm/sec]
D	拡散係数	[cm^2/sec]	k	各個物質移動係数	[cm/sec]

L	攪拌羽根翼長	[cm]	t	時間	[sec]
m	分配係数	[—]	V	容積	[cm ³]
N	物質移動速度	[gr-mol/cm ² ·sec]	μ	粘度	[gr/cm·sec]
	回転数	[r. p. m.]	ν	動粘度	[cm ² /sec]
Re	レイノルズ数	[—]	ρ	密度	[gr/cm ³]
Sc	シュミット数	[—]	σ	界面張力	[dyne/cm]
T	絶対温度	[°K]			

添 字

A, B, 1, 2 : 相または移動物質, S : 溶質, i : 界面, * : 平衡, ∞ : 飽和

W : 水, M : メチルエチルケトン

k_{BW} : 水側のブタノールに対する移動係数

D_{SB} : ブタノール相における溶質の拡散係数

文 献

- 1) R. Murdoch and H. R. C. Platt, : *Trans Instn. Chem. Engrs.* 31, 307 (1953)
- 2) 森田, 他 : 化学工学協会東北地方大会発表, 1961 年 10 月
- 3) N. F. Murphy, John E. Lastovica : *A. I. Ch. E. Journal*, 2, 451 (1956)
- 4) J. B. Lewis : *Chem. Eng. Sci.*, 3, 248, 260 (1954)
- 5) Colburn, A. P. and Welsh, D. G : *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 39, 679 (1934)
- 6) 藤縄 : 最近の化学工学, P. 73 (1960)
- 7) K. F. Gordon and T. K. Sherwood : *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, 50, No. 10 (1954)
- 8) Wilke, C. R : *Chem. Eng. Progress*, 45, 218 (1949)
- 9) 佐藤 : 物性常数推算法, P. 308 丸善 (1954)
- 10) Hutchinson, M. H. and T. K. Sherwood : *Ind. Eng. Chem.*, 29, 836 (1937)
- 11) Skrzec, A. E., and N. F. Murphy : *Ind. Eng. Chem.*, 46, 2245 (1954)
- 12) Treybal : *Mass transfer operation*, P. 434 (1955)
- 13) 森田, 他 : 化学工学協会浜松大会発表, 1962 年 10 月

(原稿受付 1962 年 10 月 12 日)